

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164308

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

B24B 37/00

C09K 3/14

H01L 21/306

(21)Application number : 2000-357795

(71)Applicant : NEC CORP

TOKYO MAGNETIC PRINTING CO
LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000

(72)Inventor : TSUCHIYA YASUAKI

WAKE TOMOKO

ITAKURA TETSUYUKI

SAKURAI SHIN

AOYANAGI KENICHI

(54) SLURRY FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide slurry for chemical-mechanical polishing, that inhibits generation of dishing, and at the same time, achieves polishing at a high polishing speed in chemical-mechanical polishing in a metal film formed on an insulating film having a recess on a substrate.

SOLUTION: A thickening agent, set to at least 0.001 and less than 0.05 percentage by mass with respect to the entire slurry. In this case, the thickening agent does not have an ionic group, having a sign opposite to that of a charge on the surface of a polishing material particle.

Viscosity in the slurry is adjusted to at least 1 mPa.s and less than 5 mPa.s.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164308 ✓

(P2002-164308A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
			5 5 0 Z
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	M
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-357795(P2000-357795)

(22) 出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 390027443

東京磁気印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 土屋 泰章

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

【課題】 基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された金属膜の化学的機械的研磨において、ディッシングの発生を抑制し、且つ高い研磨速度での研磨を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供する。

【解決手段】 研磨材粒子表面の電荷と反対符号のイオン性基をもたない増粘剤をスラリー全体に対して0.001質量%以上0.05質量%未満含有させ、スラリー粘度を1mPa・s以上5mPa・s以下の範囲に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上的凹部を有する絶縁膜上に形成された金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨材粒子表面の電荷と反対符号のイオン性基をもたない増粘剤をスラリー全体に対して 0.001 質量%以上 0.05 質量%未満含有し、スラリー粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲にあることを特徴とする化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 前記の増粘剤として、界面活性剤または水溶性高分子を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 3】 アルミナからなる研磨材粒子と、前記の増粘剤としてノニオン系もしくはカチオン系の界面活性剤または水溶性高分子を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 アルミナからなる研磨材粒子と、該研磨材粒子を分散させるためのアニオン系分散剤と、前記の増粘剤としてノニオン系の界面活性剤または水溶性高分子を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 5】 シリカからなる研磨材粒子と、前記の増粘剤としてアニオン系の界面活性剤または水溶性高分子を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 6】 シリカからなる研磨材粒子と、前記の増粘剤としてポリカルボン酸系水溶性高分子を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的機械的研磨用スラリーに関し、特に半導体装置の製造において、埋め込み金属配線の形成時に用いる研磨液として好適な化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微細化・高密度化が加速する ULSI 等の半導体集積回路の形成において、銅は、エレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電氣的接続材料として着目されている。

【0003】現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるパターンングが困難である等の問題があることから次のようにして行われている。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後に、その凹部を埋め込むように銅膜をメッキ法により成膜し、その後、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成している。

【0004】以下、図 1 を用いて、埋め込み銅配線を形

成する方法について説明する。

【0005】まず、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に、下層配線（図示せず）を有する絶縁膜からなる下層配線層 1 が形成され、図 1（a）に示すように、この上にシリコン窒化膜 2 及びシリコン酸化膜 3 をこの順で形成し、次いでシリコン酸化膜 3 に、配線パターン形状を有しシリコン窒化膜 2 に達する凹部を形成する。

【0006】次に、図 1（b）に示すように、バリア金属膜 4 をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜 5 を凹部が埋め込まれるように全面に形成する。

【0007】その後、図 1（c）に示すように、CMP 法により銅膜 5 を研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図 1（d）に示すように、シリコン酸化膜 3 上の金属が完全に除去されるまで CMP 法による研磨を継続する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような埋め込み金属配線の形成においては、銅等の導電性金属の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜として Ta や TaN 等のタンタル系金属等からなるバリア金属膜が形成される。しかし、このような異種材料を同時に研磨する場合、バリア金属膜の研磨速度は、銅等の導電性金属膜の研磨速度に対して著しく小さくなるという問題がある。すなわち、従来の研磨用スラリーを用いた CMP によって埋め込み金属配線の形成を行うと、導電性金属膜とバリア金属膜間の研磨速度差が大きいため、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0009】ディッシングとは、図 2 に示すように、凹部内の銅等の導電性金属膜が過剰に研磨されてしまい、基板上的絶縁膜平面に対して凹部内の金属膜の中央部が窪んだ状態になることをいう。絶縁膜（シリコン酸化膜 3）上のバリア金属膜 4 を完全に除去するためには、バリア金属膜の研磨速度が小さいため、研磨時間を十分にとらなければならない。しかし、バリア金属膜の研磨速度に対して銅膜の研磨速度が大きいため、銅膜が過剰に研磨されてしまい、その結果、このようなディッシングが生じる。

【0010】一方、エロージョンとは、図 1（d）に示すように、配線密集領域の研磨が、配線孤立領域などの配線密度の低い領域に比べて過剰に研磨が進行し、配線密集領域の表面が他の領域より窪んでしまう状態をいう。銅膜 5 の埋め込み部が多く存在する配線密集領域と銅膜 5 の埋め込み部があまり存在しない配線孤立領域とが無配線領域などによりウェハ内で大きく隔てられている場合、バリア金属膜 4 やシリコン酸化膜 3（絶縁膜）より銅膜 5 の研磨が速く進行すると、配線密集領域では、配線孤立領域に比べてバリア金属膜 4 やシリコン酸化膜 3 に加わる研磨パッド圧力が相対的に高くなる。そ

の結果、バリア金属膜4露出後のCMP工程(図1

(c)以降の工程)では、配線密集領域と配線孤立領域とではCMPによる研磨速度が異なるようになり、配線密集領域の絶縁膜が過剰に研磨され、エロージョンが発生する。

【0011】上述のように半導体装置の電氣的接続部の形成工程において、ディッシングが発生すると、配線抵抗や接続抵抗が増加したり、また、エレクトロマイグレーションが起きやすくなるため素子の信頼性が低下する。また、エロージョンが発生すると、基板表面の平坦性が悪化し、多層構造においてはより一層顕著となるため、配線抵抗の増大やバラツキが発生するという問題が起きる。

【0012】特開平8-83780号公報には、研磨用スラリーにベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含ませ、銅の表面に保護膜を形成することによって、CMP工程におけるディッシングを防止することが記載されている。また、特開平11-238709号公報には、銅研磨平坦性を改善するために、トリアゾール派生物をCMP用スラリーに含有させることが記載されている。しかしながら、この方法は、銅膜の研磨速度を低下させることによってディッシングを抑制するものであるため、銅膜の研磨時間が長くなり、スループットが低下する。

【0013】一方、研磨用スラリーの粘度を調整することによってスラリーの研磨性を改善しようとする技術が開示されている。

【0014】特開2000-169831号公報には、CMPにおいて、ディッシング防止を目的として、グリセロール又はポリエチレングリコールから選択される非反応性多価アルコールを増粘剤として含有するスラリー組成物を用いることが記載されている。このスラリー組成物は、上記増粘剤が0.1~50容量%添加され、スラリー粘度が3.4~12cP(s)(mPa・s)に調整されている。

【0015】また特開平11-307484号公報には、CMPにおいて、ディッシングの防止を目的として、カルボキシビニルポリマーを含有しビingham流動性をもつ研磨液を用いることが記載されている。この研磨液の粘度について具体的数値範囲の記載はないが、カルボキシビニルポリマーを0.1重量%加えた研磨液が例示されている。

【0016】また特開2000-160137号公報には、金属膜の研磨用ではないが、シャロー・トレンチ分離へ適用可能な、酸化セリウム粒子、水、陰イオン性界面活性剤を含むCMP用研磨剤が記載されている。この研磨剤は、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比が大きくなるように調製され、その際、この研磨剤の粘度は1.0~2.5mPa・sが好ましいことが記載されている。

【0017】しかしながら、上記従来技術のように研磨用スラリーの粘度を調整するだけでは、ディッシングの発生を防止しながら、且つ高い研磨速度でCMPを行うことは困難であった。

【0018】そこで本発明の目的は、基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された金属膜の研磨において、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングを抑制して、信頼性の高い電氣的特性に優れた埋め込み型の電氣的接続部の形成を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨材粒子表面の電荷と反対符号のイオン性基をもたない増粘剤をスラリー全体に対して0.001質量%以上0.05質量%未満含有し、スラリー粘度が1mPa・s以上5mPa・s以下の範囲にあることを特徴とする化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0020】本発明の化学的機械的研磨用スラリー(以下、適宜「研磨用スラリー」という)は、基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された金属膜をCMP法により研磨する際に好適に用いることができる。

【0021】特に、バリア金属膜が下地膜として凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように導電性金属膜が形成された基板をCMP法により研磨し、バリア金属膜あるいは絶縁膜が露出するまで基板表面を平坦化し、凹部に導電性金属が埋め込まれる埋め込み配線やプラグ、コンタクト等の電氣的接続部を形成する工程において効果的に用いることができる。さらに、導電性金属が銅系金属であり、バリア金属がタンタル系金属である場合においてより効果的である。

【0022】本発明の研磨用スラリーを用いてCMPを行うことにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングやエロージョンを抑制し、信頼性の高い電氣的特性に優れた埋め込み型の電氣的接続部を形成することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0024】本発明の研磨用スラリーは、研磨材、酸化剤、増粘剤および水を含む。さらに、酸化剤による金属膜に対する酸化作用を促進し、安定した研磨を行うために、酸化補助剤としてプロトン供給剤を含有させることが好ましい。また、研磨用スラリーの化学的作用による過剰なエッチングを抑制するために酸化防止剤を含有させることが好ましい。

【0025】本発明に用いられる研磨材としては、 α -アルミナや θ -アルミナ等のアルミナ、フュームドシリ

カやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、又は、これら金属酸化物研磨砥粒からなる群から選ばれる2種以上の混合物を用いることができる。中でもアルミナ又はシリカが好ましい。但し、研磨材を混合して用いる場合は、砥粒表面の電荷が同じ符号のものと混合することが好ましい。

【0026】研磨材の平均粒径は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、光散乱回折法により測定した平均粒径で5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、また500nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。

【0027】研磨材の研磨用スラリー中の含有量は、研磨用スラリー全体に対して0.1~50質量%の範囲で研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。好ましくは1質量%以上であり、また10質量%以下であることが望ましい。

【0028】本発明に用いられる酸化剤は、研磨精度や研磨効率等を考慮して適宜、水溶性の酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 Ba_2O_2 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ 等の過酸化物、次亜塩素酸($HClO$)、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な副生成物を発生しない過酸化水素(H_2O_2)が好ましい。

【0029】本発明の研磨用スラリーに含有させる酸化剤量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましい。また、ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調製しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0030】本発明における増粘剤には、研磨材粒子表面の電荷と反対符号のイオン性基を持たない化合物を用いる必要がある。増粘剤として、研磨材粒子表面の電荷と反対符号のイオン性基をもつ化合物を用いると、研磨材粒子表面に増粘剤が吸着し、所望の増粘効果が得られなかったり、スラリーのゲル化が起こりやすくなる等、所望の研磨用スラリーが得られなくなる。

【0031】研磨材としてアルミナを用いた場合、アルミナ粒子の表面は正に帯電しているため、カチオン系又はノニオン系の増粘剤を用いる。但し、スラリー中のアルミナ研磨材の分散性向上のため、アニオン系分散剤を含有させる場合は、分散系を破壊しないようにノニオン系の増粘剤を用いることが好ましい。なお、分散剤を含

有させる場合、その含有量は、研磨用スラリー全体に対して通常0.05質量%以上0.5質量%以下である。

【0032】研磨材としてシリカを用いた場合、シリカ粒子の表面は負に帯電しているため、アニオン系又はノニオン系の増粘剤を用いることができるが、特にアニオン系の増粘剤を用いることが好ましい。なお、シリカ研磨材、特にフュームドシリカ及びコロイダルシリカは分散性に優れ、分散剤の必要性が低いため、分散剤を用いなくても良好な研磨用スラリーを得ることができる。

【0033】本発明における増粘剤の含有量は、研磨用スラリー全体に対して0.001質量%以上0.05質量%未満であることが必要であるが、さらに、0.002質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、また、0.02質量%以下が好ましく、0.015質量%以下がより好ましい。増粘剤の含有量が少なすぎると、ディッシングやエロージョンに対する所望の防止効果が得られず、増粘剤の含有量が多すぎると、十分な研磨速度が得られなくなる。

【0034】増粘剤添加後の研磨用スラリーの粘度は、1mPa・s以上5mPa・s以下であることが必要であり、1.5mPa・s以上であることが好ましく、また4mPa・s以下であることが好ましい。スラリー粘度が低すぎるとディッシングやエロージョンに対する所望の防止効果が得られず、スラリー粘度が高すぎると十分な研磨速度が得られなくなる。

【0035】本発明における増粘剤としては、界面活性剤または水溶性高分子を挙げることができ、用いた研磨材粒子の表面電荷に応じてアニオン系、カチオン系およびノニオン系のものから適宜選択する。

【0036】アニオン系界面活性剤(陰イオン界面活性剤)としては、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、カルボン酸塩、リン酸エステル塩、ホスホン酸塩等の可溶性塩が挙げられ、これらの可溶性塩の種類としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。中でもアンモニウム塩が好ましい。これらの可溶性塩の例として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸塩等のアルキル硫酸塩、ステアリン酸塩等の脂肪酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩が挙げられる。

【0037】カチオン系界面活性剤(陽イオン界面活性剤)としては、造塩し得る第1~第3級アミンを含有するアミン塩、これらの変性塩類、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム化合物、ピリジニウム塩やキノリニウム塩、イミダゾリニウム塩等の環状窒素化合物や複素環化合物が挙げられる。これらのカチオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTAC)、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、臭化セチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩

化ドデシルピリジニウム、塩化アルキルジメチルクロロベンジルアンモニウム、塩化アルキルナフタレンピリジニウムが挙げられる。

【0038】ノニオン系界面活性剤（非イオン界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のエーテル型、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル等のエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のエステル型など、酸化エチレンを付加重合させて得られる、酸化エチレン縮合型界面活性剤が挙げられる。これらの具体例としては、POE（10）モノラウレート、POE（10、25、40、45又は55）モノステアレート、POE（21又は25）ラウリルエーテル、POE（15、20、23、25、30又は40）セチルエーテル、POE（20）ステアリルエーテル、POE（2、3、5、7、10、15、18又は20）ノニルフェニルエーテルが挙げられる（POEはポリオキシエチレンを示し、括弧内の数字は酸化エチレンの付加モル数を表す）。

【0039】水溶性高分子としては、アニオン系（陰イオン性）のものとしてポリカルボン酸系水溶性高分子を用いることができ、例えばポリアクリル酸又はその塩やアクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体又はその塩などのポリアクリル酸系水溶性高分子、アルギン酸塩、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体が挙げられる。ノニオン系（非イオン性）のものとしては、ヒドロキシルエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミドが挙げられる。

【0040】カチオン系（陽イオン性）の水溶性高分子としてはポリエチレンイミンを挙げることができる。

【0041】水溶性高分子を用いる場合は、適当な分子量をもつものを適宜選択して用いることが好ましい。分子量が小さすぎると、所望の増粘効果が発現しにくくなるためディッシングやエロージョンの十分な防止が困難となる。一方、分子量が大きすぎると、十分な研磨速度を得ることが困難となったり、溶解性が低下するため研磨用スラリーの調製が困難となる。水溶性高分子の分子量、特にポリアクリル酸系高分子の分子量は1万以上が好ましく、5万以上がより好ましく、10万以上がさらに好ましい。また、500万以下が好ましく、200万以下がより好ましい。

【0042】研磨用スラリー中の酸化剤の酸化を促進し、安定した研磨を行うため添加されるプロトン供与剤（酸化補助剤）としては、公知のカルボン酸やアミノ酸等の有機酸が挙げられる。

【0043】カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アク

リル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

【0044】アミノ酸は、単体で添加される場合もあれば、塩および水和物の状態で添加される場合もある。例えば、アルギニン、アルギニン塩酸塩、アルギニンピクラー、アルギニンフラビアナート、リシン、リシン塩酸塩、リシン二塩酸塩、リシンピクラー、ヒスチジン、ヒスチジン塩酸塩、ヒスチジン二塩酸塩、グルタミン酸、グルタミン酸一塩酸塩、グルタミン酸ナトリウム一水和物、グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、アラニン、β-アラニン、γ-アミノ酪酸、ε-アミノカプロン酸、アスパラギン酸、アスパラギン酸一水和物、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸カルシウム三水塩、トリプトファン、スレオニン、グリシン、シスチン、システイン、システイン塩酸塩一水和物、オキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、オルチニン塩酸塩、フェニルアラニン、フェニルグリシン、プロリン、セリン、チロシン、バリンが挙げられる。

【0045】上記のカルボン酸やアミノ酸等の有機酸は、異なる二種以上を混合して用いてもよい。

【0046】研磨用スラリー中の有機酸の含有量は、プロトン供与剤としての十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。なお、二種以上の有機酸を含有する場合は、上記含有量はそれぞれの有機酸の総和を意味する。

【0047】本発明の研磨用スラリーに酸化剤を添加する場合は、さらに酸化防止剤を添加することが望ましい。酸化防止剤の添加により、導電性金属膜の研磨速度の調整が容易となり、またディッシングもより充分に抑制できる。

【0048】このような酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。中でもベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。ベンゾトリアゾール誘導体としては、そのベンゼン環部分にヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、又は、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を有する置換ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、1, 2, 4-トリアゾール誘導体としては、その5員環に上記の置換基を有する置換1, 2, 4-トリアゾールが挙げられ

る。

【0049】このような酸化防止剤の含有量としては、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。適度な研磨速度に調整する点からは、5質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がより好ましい。

【0050】本発明の研磨用スラリーのpHは、研磨速度や腐食、スラリー粘度、研磨剤の分散安定性等の点から、pH3以上が好ましく、pH4以上がより好ましく、またpH9以下が好ましく、pH8以下がより好ましい。研磨用スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

【0051】本発明の研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている分散剤や緩衝剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0052】本発明の研磨用スラリーは、CMPによる金属膜の研磨速度が好ましくは400nm/分以上、より好ましくは500nm/分以上になるようにその組成比を調整することが望ましい。また、研磨精度やディッシング防止の等の点から、好ましくは1500nm/分以下、より好ましくは1000nm/分以下になるように組成比を調整することが望ましい。

【0053】本発明の研磨用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリー組成物の製造方法が適用できる。すなわち、水系溶媒に研磨砥粒（研磨材粒子）を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合する。この状態では、研磨砥粒は凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨砥粒を所望の粒径を有する粒子とするため、研磨砥粒混合物の分散処理を実施する。この分散工程では、例えば超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー分散機、ボールミル分散機などを用いて実施できる。本発明における増粘剤は、この分散工程前に添加混合してもよいし、分散終了後に添加混合してもよい。

【0054】本発明の研磨用スラリーを用いたCMPは、例えば次のようにして行うことができる。絶縁膜が形成され、その絶縁膜に所定のパターン形状を持つ凹部が形成され、その上に金属膜が成膜された基板を容易にする。この基板をスピンドル等のウェハキャリアに設置する。この基板の金属膜表面を、回転プレート等の定盤上に貼り付けられた研磨パッドに所定の圧力をかけて接触させ、基板と研磨パッドの間に研磨用スラリーを供給しながら、ウェハと研磨パッドを相対的に動かして（例えば両方を回転させて）研磨する。研磨用スラリーの供給は、別途に設けた供給管から研磨パッド上へ供給しても

よいし、定盤側から研磨パッド表面へ供給してもよい。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行ってもよい。

【0055】以上に説明した本発明の研磨用スラリーは、バリア金属膜が溝や接続孔等の凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように全面に導電性金属膜が形成された基板をCMP法により研磨して、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成する場合に最も効果的に用いることができる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜が挙げられる。導電性金属膜としては、銅、銀、金、白金、チタン、タングステン、アルミニウム、これらの合金からなる膜を挙げることができる。バリア金属膜としては、タンタル（Ta）やタンタル窒化物、タンタル窒化シリコン等のタンタル系金属膜、チタン（Ti）やチタン窒化物等のチタン系金属膜、タングステン（W）やタングステン窒化物、タングステン窒化シリコン等のタングステン系金属膜を挙げることができる。中でも、本発明の研磨用スラリーは、導電性金属膜が銅系金属膜（銅膜又は銅を主成分とする銅合金膜）である場合においてより効果的に用いることができ、特に、導電性金属膜が銅系金属膜であり且つバリア金属膜がタンタル系金属膜である場合に効果的に用いることができる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0057】（被研磨基板）凹部を持つ絶縁膜上に金属膜が形成された被研磨基板は以下のようにして作製した。まず、トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ（シリコン基板）上に下層配線を有するシリコン酸化膜からなる下層配線層を設け、その上にシリコン窒化膜を形成し、その上に厚さ500nm程度のシリコン酸化膜を形成した。次に、フォトリソグラフィ工程と反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜をパターンニングして、幅0.23μm～10μm、深さ500nmの配線用溝と接続孔を形成した。次に、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜を形成し、続いてスパッタリング法により厚さ50nmの銅膜を形成後、メッキ法により厚さ800nm程度の銅膜を形成した。

【0058】（CMP条件）CMPは、スピードファム・アイベック社製SH-24型を使用して行った。研磨機の定盤には研磨パッド（ロデール・ニッタ社製IC1400）をはり付けて使用した。研磨条件は、研磨荷重（研磨パッドの接触圧力）：27.6kPa、定盤回転数：55rpm、キャリア回転数：55rpm、スラリー研磨液供給量：100ml/分とした。

【0059】（研磨速度の測定）研磨速度は、以下のよ

うに研磨前後の表面抵抗率から算出した。ウエハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、更に補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率($\rho s'$)を求める。また厚みがT(nm)と既知であるウエハ膜の表面抵抗率(ρs)を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が $\rho s'$ の時の厚みをdとすると、

$$d(\text{nm}) = (\rho s \times T) / \rho s'$$

が成り立ち、これより厚みdを算出することができ、さらに研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、三菱化学社製四探針抵抗測定器(Loresta-GP)を用いた。

【0060】(スラリー粘度の測定) 研磨用スラリーの粘度は、回転式粘度計(HAAKE社製 Rotovisco RV20)を用い、剪断速度を0から1000[1/sec]に変化させ、25℃にて剪断応力を測定して求めた。

【0061】(ディッシング及びエロージョンの測定) 研磨されたウエハ表面の配線形成領域を触針でトレースする方法で段差の測定を行った。段差測定装置としてKLAテンコール社製HRP-100を用い、層間絶縁膜

上の配線が形成されていない部分から配線部あるいは配線密集領域を横断し、反対側の層間絶縁膜部まで走査を行った。

【0062】(実施例1~3、比較例1) 平均粒径50nmの θ アルミナ5質量%、過酸化水素水(濃度:30wt%)5質量%、クエン酸0.5質量%、グリシン1質量%、ベンゾトリアゾール0.01質量%、下記の増粘剤0.01質量%を含有する研磨用スラリーを作製した。

【0063】増粘剤は、実施例1としてノニオン系界面活性剤であるPOE(10)ノニルフェニルエーテルを用い、実施例2としてカチオン系界面活性剤であるラウリルトリメチルアンモニウムクロライドを用い、実施例3として水溶性高分子であるヒドロキシエチルセルロースを用いた。

【0064】増粘剤を添加しなかった以外は上記実施例と同様に作製した研磨用スラリー(比較例1)の測定結果とともに上記実施例の研磨用スラリーの測定結果を表1に示す。本発明によれば、研磨速度を大きく低下させることなく、ディッシング量を半分程度あるいはそれ以下に抑えられたことがわかる。

【0065】

【表1】

	粘度 (mPa·s)	研磨速度 (nm/分)	ディッシング量 (nm)
実施例1	2.0	595	39
実施例2	2.0	565	38
実施例3	3.5	550	23
比較例1	1.5	580	75

【0066】(実施例4~9、比較例2) 平均粒径20nmのコロイダルシリカ3質量%、過酸化水素水(濃度:30wt%)5質量%、グリシン2質量%、1,2,4-トリアゾール0.3質量%、下記の増粘剤0.01質量%を含有する研磨用スラリーを作製した。

【0067】増粘剤は、表2に示す分子量をもつアニオン系水溶性高分子であるポリアクリル酸アンモニウムを用いた。なお、この分子量は、下記測定条件のGPCにより測定した重量平均分子量(Mw)である。GPC測定条件; カラム: SHODEX GF-7MHQ、検出器: UV(波長214nm)、溶離液: 0.1%リン酸ナトリウム水溶液(pH

7)、流量: 0.5ml/分、温度: 35℃、標準試料: ポリアクリル酸スタンダード(創和科学製)。

【0068】増粘剤を添加しなかった以外は上記実施例と同様に作製した研磨用スラリー(比較例2)の測定結果とともに上記実施例の研磨用スラリーの測定結果を表2に示す。本発明によれば、研磨速度を低下させることなく、ディッシング量を半分以下に抑えられたことがわかる。

【0069】

【表2】

	分子量	粘度 (mPa·s)	研磨速度 (nm/分)	ディッシング量 (nm)
実施例4	5万	1.4	472	14
実施例5	10万	1.5	470	14
実施例6	20万	1.7	484	11
実施例7	80万	2.0	587	10
実施例8	120万	2.8	546	12
実施例9	500万	4.5	485	15
比較例2	—	1.3	466	30

【0070】(実施例10、比較例3) 増粘剤の含有量をそれぞれ表3に示す量とした以外は、実施例7と同様

な研磨用スラリーを作製した。これらの測定結果を比較例2及び実施例7の測定結果とともに表3に示す。増粘剤の添加量が多すぎると研磨速度が大きく低下すること

	増粘剤含有量 (質量%)	粘度 (mPa・s)	研磨速度 (nm/分)
実施例10	0.005	1.5	510
実施例7	0.01	2.0	587
比較例3	0.10	6.5	160
比較例2	0	1.3	466

【0072】実施例11及び比較例4
平均粒径30nmのコロイダルシリカ3質量%、過酸化水素水（濃度：30wt%）5質量%、グリシン2質量%、1,2,4-トリアゾール0.3質量%、増粘剤としてポリアクリル酸アンモニウム塩（ M_w ：80万）0.01質量%を含有する研磨用スラリー（実施例11）を作製した。また、増粘剤を含有していない以外は同様な組成の研磨用スラリー（比較例4）を作製した。

【0073】これらの研磨用スラリーを用いて被研磨基板のCMPを行った結果、配線密集領域（配線/スペース＝4 μ m/1 μ m）におけるエロージョン量は、比較例4の場合は80nmであったが実施例11では50nmに低減していた。また、幅10 μ mの孤立配線のディッシング量は、比較例4の場合は80nmであったが実施例11では55nmに低減されていた。

【0074】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明

がわかる。

【0071】

【表3】

10 の研磨用スラリーを用いてCMPを行うことにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングやエロージョンを抑制し、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電気的接続部を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

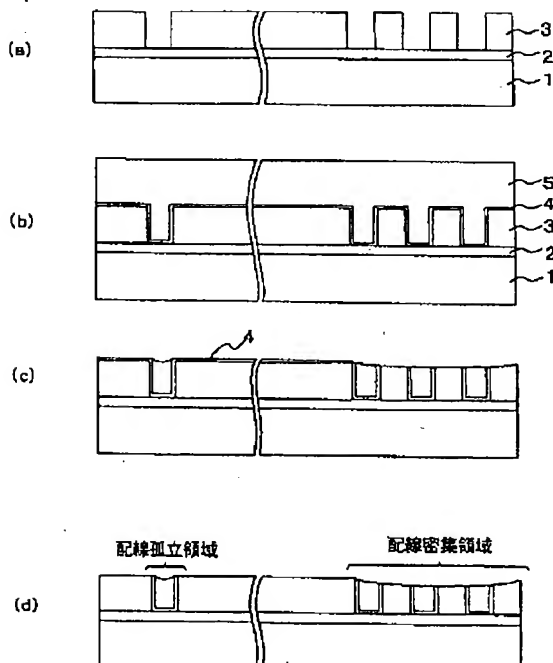
【図1】従来の埋め込み銅配線の形成方法を説明するための工程断面図である。

20 【図2】従来の化学的機械的研磨用スラリーを用いて埋め込み銅配線を形成した場合の配線部の断面形状を示す模式図である。

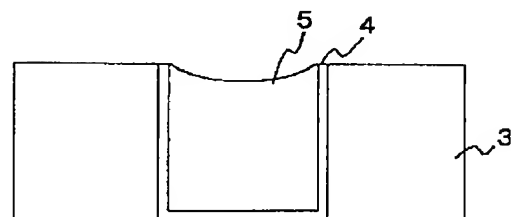
【符号の説明】

- 1 下層配線層
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリア金属膜
- 5 銅膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 和氣 智子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 板倉 哲之
東京都台東区台東一丁目5番1号 東京磁
気印刷株式会社内

(72)発明者 櫻井 伸
東京都台東区台東一丁目5番1号 東京磁
気印刷株式会社内

(72)発明者 青柳 健一
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁
気印刷株式会社内

Fターム(参考) 3C058 CB02 CB03 CB10 DA02 DA12
DA17

5F043 AA22 AA27 DD16 GG10